

DERWENT-ACC-NO: 1992-223079

DERWENT-WEEK: 199227

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Material for repairing pipe - contg tube with
outer impermeable and inner textile layer impregnated
with unsatd. polyester or vinyl ester, comonomer
and isocyanate

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0272896 (October 11, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP <u>04147834</u> A	May 21, 1992	N/A
007 B29C 073/10		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 04147834A	N/A	1990JP-0272896
October 11, 1990		

INT-CL (IPC): B29C063/36, B29C073/10 , B29K067:00 , B29K075:00 ,
B29L023:00 , F16L001/00 , F16L055/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04147834A

BASIC-ABSTRACT:

Material comprises a tubular textile layer impregnated with compsn.
comprising unsatd. polyester or a vinyl ester, a copolymerisable monomer and an
isocyanate cpd.; and an outer film around the outer surface of the
texture layer which is impermeable to the fluid to be transported through the
pipe.

The vinyl ester is pref. epoxy resin. The polymerisable monomer is
pref. styrene. The isocyanate cpd. is e.g., diphenylmethane-,

hexamethylene-,
tolylene- or isophorone diisocyanate, etc.

USE/ADVANTAGE - The material is used for repairing a damaged pipe by reversing the repairing material in the pipe so that the texture layer is in contact with the inner surface of pipe, heating the pipe and hardening the texture layer,.
The impregnating resin compsn,. is impregnated easily into the textile and the impregnated compsn. having a low viscosity becomes viscous by the urethane linkage so as not to be squeezed out from the texture in the pressure reversion of repairing material through the pipe

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: MATERIAL REPAIR PIPE CONTAIN TUBE OUTER IMPERMEABLE
INNER TEXTILE
LAYER IMPREGNATE UNSATURATED POLYESTER POLYVINYL ESTER
COMONOMER
ISOCYANATE

ADDL-INDEXING-TERMS:
URETHANE!

DERWENT-CLASS: A13 A28 A35 A88 Q67

CPI-CODES: A05-D01; A08-C07; A08-C09; A11-C; A11-C02; A12-H02D;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0708U; 1455U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0224 0310 1282 2020 2021 2300 2434 2534 2723 2833 3003
3181 3204

3213 3217 3255

Multipunch Codes: 014 055 056 12& 13- 143 146 226 231 239 341 431 44&
440 473

477 48- 489 50& 51& 540 57& 58- 674 675 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-100518

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-169676

⑫ 公開特許公報(A) 平4-147834

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成4年(1992)5月21日
B 29 C 73/10		8115-4F	
63/36		9155-4F	
F 16 L 1/00	J	7123-3J	
55/16		7127-3J	
// B 29 K 67:00		4F	
75:00		4F	
B 29 L 23:00		4F	
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)			

⑭発明の名称 管の補修材および管の補修方法

⑯特 願 平2-272896

⑰出 願 平2(1990)10月11日

⑱発明者 白石 洋子 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内⑲発明者 田中 一行 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑳出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

管の補修材および管の補修方法

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和ポリエステルまたはビニルエステル、重合性単量体およびイソシアネート化合物を含む組成物を含浸させた管状の繊維シート層ならびに該層の外周に流体に対して不透過性の膜を設けてなる管の補修材。

2. 請求項1記載の補修材を管内で反転させ、不飽和ポリエステルまたはビニルエステル、重合性単量体およびイソシアネート化合物を含む組成物を含浸させた繊維シート層を管内面に接触させ加熱硬化して補修層を形成することを特徴とする管の補修方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、管の補修材および管の補修方法に関する。

(従来の技術)

下水管やパイプラインの内面は、流体や、他の媒体を運ぶ為、使用により摩耗したり、場合によっては、割れ目や孔などの劣化を生じており、機能的に不適切となつている場合がある。

例えば下水管の場合には、管路の内部が腐食により、平滑性が無くなり、流体の流れを困難にしている。

通常、このような劣化に対して、その配管系を取り換えることにより更正されるが、一般に地下に埋設してある下水管等を掘り出し、新規の下水管に取り換えるのは容易ではない。

しかし、近年流体が不透過な膜と樹脂を含浸させた繊維シートよりなる構造体を、管内面に流体が不透過な脂が内測(流体側)になるように流体の圧力で押えつつ、流体を加熱して、未硬化樹脂を熱硬化させ、管内面に裏張りする方法が行われ始めた。

(発明が解決しようとする課題)

この工法において、樹脂を含浸させた補修材を既存の管路内に水圧で反転挿入する際、熱硬化性

樹脂の粘度が低いと繊維シートの内部から樹脂がしみ出してくる問題がある。これを解決するため樹脂の粘度を高くすると、繊維シートへの樹脂含浸に時間がかかり作業時間が長くなるという問題があつた。

本発明は、樹脂含浸時には粘度が低く、含浸後に増粘し、反転挿入時には水圧でしみ出してこない熱硬化性樹脂を用いる作業性に優れた管の補修材およびこれを用いた管の補修方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、不飽和ポリエステルまたはビニルエステル、重合性単量体およびイソシアネート化合物を含む組成物を含浸させた管状の繊維シート層ならびに該層の外周に流体に対して不透過性の膜を設けてなる管の補修材に関し、またこの補修材を管内で反転させ、不飽和ポリエステルまたはビニルエステル、重合性単量体およびイソシアネート化合物を含む組成物を含浸させた繊維シート層を管内面に接触させ加熱硬化して補修層を形成す

こはく酸、アセライン酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ロジン-無水マレイン酸付加物などがある。これらは二種以上を併用してもよい。

本発明において用いられる不飽和ポリエステルは既に公知の化合物であり、上記の酸成分とアルコール成分を反応させ、不飽和ポリエステルを得る製造法は主に縮合反応を進めることにより行われ、この反応は両成分が反応する時に生ずる水を系外へ脱離させることにより進行する。

この反応を行う一般的装置及び反応条件について説明する。

反応装置はガラス、ステンレス製等のものが選ばれ、かく拌装置、水とアルコール成分の共沸によるアルコール成分の溜出を防ぐための分溜装置、反応系の温度を高める加熱装置、この加熱装置の温度制御回路さらには窒素ガスなどの吹き込み装置を設けた反応装置を用いることが好ましい。

反応条件は反応温度を150℃以上とすること

る管の補修方法に関する。

本発明において用いられる不飽和ポリエステルには特に制限はなく、 α 、 β -不飽和二塩基酸および/またはその酸無水物、多価アルコールさらに必要に応じて飽和多塩基酸を縮合反応により反応させたポリエステルが用いられる。 α 、 β -不飽和二塩基酸および/またはその酸無水物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸などがある。これらは二種以上を併用してもよい。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール等の四価アルコールなどを使用することができる。これらは二種以上を併用してもよい。

必要に応じて用いられる飽和多塩基酸としては、フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、

が好ましい。

また酸化による副反応を防止するためには、窒素、二酸化炭素などの不活性気体を通気しながら行うことが好ましい。

反応は酸成分およびアルコール成分を混合した系を加熱していき、生成する縮合水などの低分子化合物を系外に除き進められるが、これは好ましくは不活性気体を通じることによる自然溜出または減圧溜出によつて行われる。

さらに縮合水の溜出を促進するため、トルエン、キシレンなどの溶剤を共沸成分として系中へ添加し自然溜出を行うこともできる。

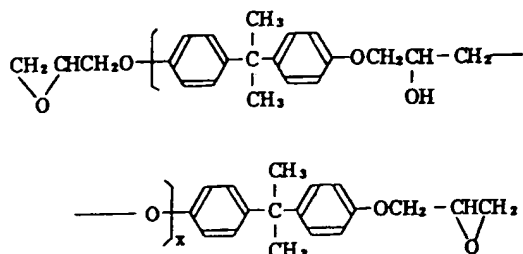
反応の進行は一般に反応により生成する溜出分量の測定、末端の官能基の定量、反応系の粘度の測定などにより知ることができる。

反応の終点は酸価により調べることができ、好ましくは酸価5以下とされる。

本発明において用いられるビニルエステルとしては特に制限はなく、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸および必要に応じて多塩基酸を反応させたも

のが用いられる。

前記エポキシ樹脂としては特に制限はなく、例えば一般式



〔式中、 x は0～15の範囲の整数を意味する〕で表わされるものが用いられる。この市販品としては、シエル化学社製商品名エビコート828、エビコート1001、エビコート1004、旭化成工業社製商品名AER-664H、AER-331、AER-337、ダウケミカル社製商品名D.E.R.330、D.E.R.660、D.E.R.664などがある。

また上記エポキシ樹脂の水素原子の一部をハロゲン（例えば臭素）で置換したタイプも使用でき

シエル化学社製商品名エビコート152、エビコート154、チバ社製商品名EPN1138などがある。

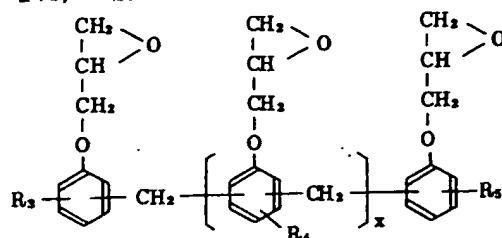
またユニオンカーバイド社製商品名ERL4211、チバガイギー社製商品名CY208、CY221、CY350、XB2615、CY192、CY184等も用いられる。

これらのエポキシ樹脂は、単独でまたは2種以上併用することができる。また作業性、耐熱性等の改善のため、エビービスタイプのエポキシ樹脂、フェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂、クレゾールノボラックタイプのエポキシ樹脂等と、低粘度エポキシ樹脂とを併用することもできる。

エポキシ樹脂に反応させる不飽和二塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、珪皮酸、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕-4-デセン-8または9残基と、不飽和二塩基酸残基を構成要素として含む部分エステル化カルボン酸などを用いることができる。部分エステル化カルボン酸の例としては、8または9-ヒドロキシトリシク

る。この市販品としては、東都化成社製商品名エボトートYDB-400、YDB-340、住友化学社製商品名スミエポキシESB-340、ESB-400、ESB-500、ESB-700、ダウケミカル社製商品名DER-542、DER-511、DER-580、油化シエル社製1045、1050、1046、DX-248などがある。

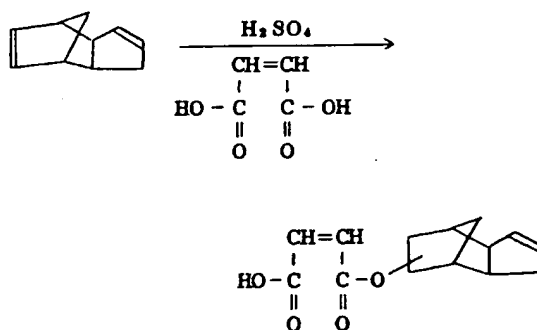
また、一般式が



〔式中、 R_3 、 R_4 および R_5 はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基であり、 x は0～15の範囲の整数を意味する〕で表されるものを用いることができる。この市販品としては、ダウケミカル社製商品名D.E.N.431、D.E.N.438、

ロデセン-4-〔5.2.1.0^{2,6}〕100～120モルおよび無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和二塩基酸1モルを不活性ガス気流下で70～150℃で加熱して得られる不飽和二塩基酸モノエステルがある。

トリシクロデカジエン-4.8-〔5.2.1.0^{2,6}〕にマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸を硫酸、ルイス酸などの触媒の存在下で付加して得られる不飽和二塩基酸モノエステルを用いることもできる。マレイン酸を例にとつて例示すると、下記のようになる。



また必要に応じて用いられる多塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、ドデカン二酸などが挙げられ、市販品として岡村製油社製SLB-12、炭素数16の不飽和二塩基酸の異性体の混合物であるULB-20（同じく岡村製油社製）、炭素数20の飽和二塩基酸主体の混合物であるSL-20（同じく岡村製油社製）、炭素数36の通称ダイマー酸とされているトール油脂肪酸を原料とする2量化脂肪酸などが挙げられる。

エポキシ樹脂と、不飽和一塩基酸および必要に応じて用いられる多塩基酸とは、60～150℃、好ましくは70～130℃の温度で反応させてビニルエステルとされる。

不飽和一塩基酸および必要に応じて用いる多塩基酸の割合は、これらの酸成分のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基がほぼ当量となる割合

ジアリルフタレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、アクリルアミド、フエニルマレイミド、マレイミド、酢酸ビニルなどが挙げられるが、これらのうちスチレンが好ましく用いられる。

本発明において用いられるイソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体、これらの変性物などが挙げられる。

不飽和ポリエステルまたはビニルエステルの

合で用いることが好ましい。

ビニルエステルの生成は、不飽和一塩基酸および必要に応じて用いる多塩基酸のカルボキシル基を定量し、酸価により調べるができる。この酸価は好ましくは50以下、より好ましくは15以下とされる。

反応に際し、重合によるゲル化を防止するために、ヒドロキノン、パラベンゾキノン、p-第3級ブチルカテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤を用いるのが好ましい。

またこのエステル化反応に際しては、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、ビリジニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどの第3級アミン、塩化第二鉄、水酸化リチウム、塩化リチウム、塩化第二スズなどのエステル化触媒を用いて反応時間を短縮することもできる。

本発明において用いられる重合性単量体としては、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、ターシャリブチルスチレン、臭化スチレン、

30～90重量部に対し重合性単量体を70～100重量部を用いた総量の100重量部に対して、イソシアネート化合物を1～100重量部用いることが好ましい。

不飽和ポリエステルまたはビニルエステルが30重量部未満では、強度が不十分となり、90重量部を超えると粘度が高くなりすぎ作業性が悪い。

また、イソシアネート化合物が1重量部未満では、増粘が不十分となる。また、100重量部を超えると過剰のイソシアネート化合物が残ることになり好ましくない。特に好ましくは不飽和ポリエステルまたはビニルエステルの水酸基に対し、イソシアネート基を当量で用いることが特に好ましい。

なお、上記組成物を硬化する際に、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物が使用される。

また、必要に応じて重合促進剤として、ナフテ

ン酸コバルト、オクテン酸コバルト等の多価金属塩、ジメチルアニリン等の芳香族アミン等が用いられる。

また必要に応じてジブチルチンジラウレート等のウレタン反応促進剤を使用しても良い。

前記の不飽和ポリエステルまたはビニルエステル、重合性単量体およびイソシアネート化合物、必要に応じてさらに触媒を含む組成物が繊維シート層に含浸される。

本発明で用いられる繊維シートとしては、ポリエステル、ポリウレタン等の織布、フェルト等の不織布が好ましい。また流体に対して不透過性の膜としては、例えばポリウレタン、塩化ビニル等の膜が用いられ、熱溶着可能な材料であることが好ましい。

この流体に対して不透過性の膜と、上記の組成物を含浸した繊維シート層は、接合され、一体化された構造であることが好ましい。一体化された構造とする方法は、例えばあらかじめ繊維シートに流体に対して不透過性の膜を接着しておき、さ

らに繊維シートに上記の組成物を含浸させることにより行われる。

本発明になる補修材は、上記の組成物を含浸した繊維シート層を内層に、流体に対して不透過性の膜が外層となるように管状に形成される。

管状に形成された管の補修材を、管内に上記の組成物を含浸した繊維シート層が、管内面に接触するように反転させる方法は、この補修材を管口の周囲に結束材を用いて固定し、管内面にこの繊維シート層が接するようにこの補修材を反転して導入してもよい。例えば第2図〜第4図に示す方法が採用される。またガイドパイプ内に管状に形成された補修材を通し、ガイドパイプの先端部の外周に上記の組成物を含浸した繊維シート層が外側に位置するように固定し、ガイドパイプを補修される管の所定の位置に設置して該裏張り材とガイドパイプの間に水、空気等を導入してもよい。水、空気等の圧力によつてガイドパイプ内の裏張り材は、ガイドパイプから反転して押出され、補修される管内に上記の繊維シート層が接するよう

に導入される。この反転の際、すでにBステージ化によつて不飽和ポリエステルまたはビニルエステルの末端OH基とイソシアネート化合物のNCO基が常温でウレタン結合を生成し、高分子量化されていれば、水、空気等の圧力によつて繊維シート層から含浸された組成物がしみ出してこないのが好ましい。

(実施例)

本発明を実施例により説明する。実施例に用いた不飽和ポリエステルは次のようにして合成した。

無水マレイン酸100kg、イソフタル酸169kg、ジエチレングリコール108kgを混合し、窒素ガス気流中4時間で230℃に昇温した。そしてその温度で保温しつつ酸価5となつた時点で反応を終了し、ステレン138kgに溶解して不飽和ポリエステル樹脂を得た。

また、イソシアネート化合物は、化成アツプジョン製 Isonate (イソネート) 143L (変性ジフェニルメタンジイソシアネート) を用いた。

そして不飽和ポリエステル樹脂及びイソシアネ

ートをOH基当量/NW基当量=1/1の比率、すなわち、不飽和ポリエステル樹脂100kg、イソシアネート化合物57.5kgを混合し、ラジカル重合の触媒としてベンゾイルパーオキシドを2kg添加した。またウレタン化反応の促進剤として、ジブチルチンジウラートを0.1kgを加え組成物とした。

この含浸した組成物は室温で2時間放置すると粘度が5ポアズから4000ポアズまで上がりBステージ化した。

次に本発明を図を参照し説明する。

第1図は、本発明の管の補修材の一例の断面図である。

第1図において、1は上記の組成物を含浸した繊維シート層であり、その外周に流体に対して不透過性の膜2であるポリウレタンフィルムが熱で溶着してある。この繊維シートへの組成物の含浸は次のように行う。すなわち管状に形成されたシート層に組成物を注入した場合によつてはロール等を用い、次々にしごくことにより、組成物を十分

に含浸させ、第1図に示す補修材とすることができ

る。
組成物を含浸した繊維シート層は、第2図～4図に示すように地面6中に埋設された補修すべき管3の端部に管状に形成された補修材を結束材5で固定し、組成物を含浸した繊維シート層1をロール9を介して管内面へ、水4の圧力で末端シール部7に結ばれたロープ8で反転速度を調節しながら押し込みつつ反転させた。水の圧力で繊維シート層1は次々と補修する管3の内部へ送られた。この際組成物は増粘しており、水の圧力で繊維シート層1からしみ出してくることはなかつた。

上記のように、管内面に組成物を含浸した繊維シート層が位置されるように反転された後ボイラー車により水を吸い上げ80℃の熱水を送り含浸された組成物を硬化させた。

(比較例)

粘度が30ポイズの不飽和ポリエステル樹脂
(ポリセツト680, 日立化成工業(株)製商品名)
100kgにベンゾイルパーオキサイドを2kg添加

9…ロール

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

し比較用熱硬化性樹脂組成物として用い、実施例と同様に反転を行つたところ、水圧で繊維シート層から熱硬化性樹脂組成物が5kgしみ出してきた。

(発明の効果)

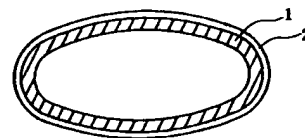
本発明により、繊維シートに含浸する際には低粘度であり、その後ウレタン結合生成のため高分子量化して増粘し、反転の際に圧力によつて繊維シートからしみ出さない、極めて作業性の良い管の補修材およびこれを用いた管の補修寸法が提供される。

4. 図面の簡単な説明

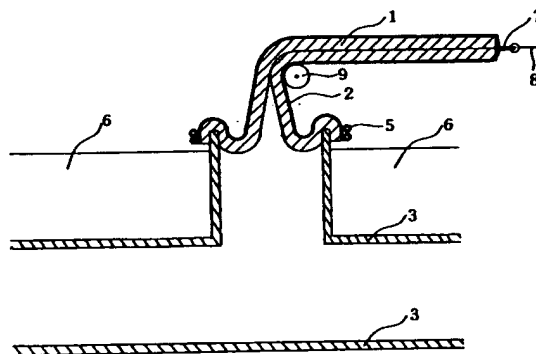
第1図は、本発明の管の補修材の一例の断面図、第2～4図は、管状の裏張り材を反転させる方法の一例を示す図である。

符号の説明

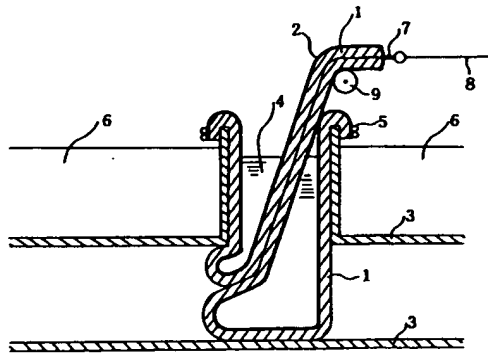
- | | |
|----------------|-------|
| 1…繊維シート層 | 4…水 |
| 2…流体に対して不透過性の膜 | 6…地面 |
| 3…管 | 8…ロープ |
| 5…結束材 | |
| 7…末端シール部 | |



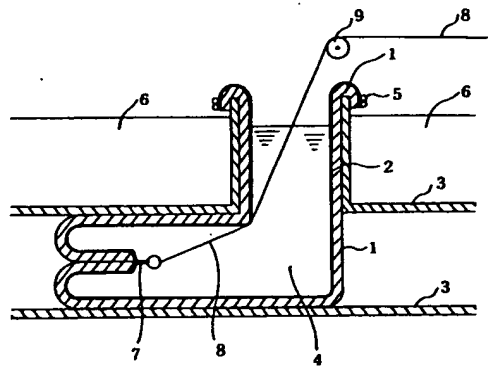
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図